

EJU



REC'D 26 MAY 2000

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die ROBERT BOSCH GMBH in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Elektrochemischer Gassensor"

am 18. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol G 01 N 27/416 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 16. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Jerorsky

Aktenzeichen: 199 12 100.1

16.03.99 Bx/Kat

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Elektrochemischer Gassensor

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in Gasgemischen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

Aus der DE-OS 23 04 464 ist ein elektrochemischer Gassensor bekannt, bei dem eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht katalysierende Elektrode aus Gold oder Silber vorgesehen ist, die mit einer die Gleichgewichtseinstellung des Meßgases katalysierenden Elektrode aus Platin zusammenwirkt. Die katalytisch inaktiven Elektrodenmaterialien bewirken, daß an der Elektrode zwischen dem Sauerstoff und den oxidierbaren bzw. reduzierbaren Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet. Dadurch wird selbst bei eingeregelter hohen Lambda-Werten der im Meßgas mitgeführte freie Sauerstoff mit beispielsweise C_3H_6 oder CO kaum umgesetzt, so daß sowohl freier Sauerstoff wie auch C_3H_6 bzw. CO die Drei-Phasen-Grenze an der katalytisch inaktiven Elektrode erreichen. Ein derartiger Gassensor besitzt jedoch eine erhebliche Querempfindlichkeit gegenüber dem im Gasgemisch ebenfalls vorhandenen Sauerstoff.

Vorteile der Erfindung

5 Der erfindungsgemäße Gassensor mit den kennzeichnenden
Merkmale des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß durch das
Zupumpen von Sauerstoff die Querempfindlichkeit gegenüber
Sauerstoff reduziert werden kann. Ein weiterer Vorteil
besteht darin, daß ein fertigungstechnisch ausgereiftes
10 Basissensorelement genutzt werden kann, das lediglich durch
eine Modifizierung der Elektroden verändert werden muß. Als
Basissensorelement dient ein sogenannter Breitbandsensor zur
Bestimmung der Sauerstoffkonzentration, der aus einer
Pumpzelle und einer Konzentrationszelle (Meßzelle) besteht,
wobei ein Mischpotentialsensor mit vorgeschalteter
15 Sauerstoff-Pumpzelle gebildet wird. Die Verwendung des
fertigungstechnisch ausgereiften Basissensorelements bietet
erhebliche Kostenvorteile gegenüber einem für jeden
Anwendungsfall spezialisierten Sensorelementaufbau.

20 Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind
vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im
Hauptanspruch angegebenen Sensorelements möglich. Die
Querempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist weitestgehend
dadurch zu reduzieren, wenn der über die Pumpzelle im
25 Meßgasraum einstellbare Sauerstoffpartialdruck einem Lambda-
Wert von $\geq 1,3$ aufweist.

Zeichnung

30 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung
dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher
erläutert. Die Figur zeigt einen Querschnitt durch ein
Sensorelement eines erfindungsgemäßen Gassensors.

35 Ausführungsbeispiel

Die Figur zeigt ein planares Sensorelement 10 eines elektrochemischen Gassensors, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytträgerschichten 11a, 11b, 11c und 11d aufweist. Die Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden nach dem Sintern einen planaren keramischen Körper aus. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers wird durch Zusammenlaminieren der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d ist aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 , ausgeführt.

Das Sensorelement 10 weist eine elektrochemische Pumpzelle 12 und eine elektrochemische Meßzelle 13 (Konzentrationszelle) sowie einen Widerstandsheizer 14 auf. Der Widerstandsheizer 14 ist zwischen den Festelektrolytträgerschichten 11c und 11d angeordnet und in eine elektrische Isolation 15 aus beispielsweise Al_2O_3 eingebettet. Mittels des Widerstandsheizers 14 wird das Sensorelement 10 auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise $500^\circ C$ erhitzt.

Die Pumpzelle 12 besitzt eine äußere Pumpelektrode 16 und eine innere Pumpelektrode 17. Die Meßzelle 13 ist mit einer Meßelektrode 18 und einer Referenzelektrode 19 ausgeführt. Die äußere Pumpelektrode 16 ist mit einer porösen Schutzschicht 21 abgedeckt und dem Meßgas ausgesetzt. Die innere Pumpelektrode 17 der Pumpzelle 12 und die Meßelektrode 18 der Meßzelle 13 befinden sich gegenüberliegend in einem Meßgasraum 22, der über ein Gaszutrittsloch 23 mit dem Meßgas in Verbindung steht. Die

Referenzelektrode 19 befindet sich in einem Referenzgaskanal, der mit einem Referenzgas, beispielsweise Luft in Verbindung steht.

5 In Diffusionsrichtung des Meßgases ist innerhalb des Meßgasraums 22 der inneren Pumpelektrode 17 und der Meßelektrode 18 eine poröse Diffusionsbarriere 25 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 25 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 17, 18
10 diffundierenden Gases aus.

Der beschriebene Aufbau des Sensorelements 10 entspricht einem sogenannten Breitbandsensor zur Bestimmung des Lambda-Wertes in Gasgemischen von $\lambda < 1$ bis $\lambda > 1$. Bei dem
15 Breitbandsensor sind alle Elektroden aus einem die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysierenden Material, beispielsweise Platin bzw. einem Platin-Cermet-Material ausgeführt.

20 Bei dem Gassensor der vorliegenden Erfindung, der auf oxidierbare Gase, wie beispielsweise HC, H₂, CO und NH₃, anspricht, ist im Unterschied zu dem besagten Breitbandsensor zumindest die im Meßgasraum 22 angeordnete Meßelektrode 18 aus einem Material ausgeführt, das die
25 Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Ein derartiges Material ist beispielsweise Gold oder eine Gold-Platin-Legierung, wobei der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% beträgt. Diese Materialien
30 gewährleisten, daß die im Meßgasraum 22 angeordneten Meßelektroden 18 selektiv gegenüber den im Gasgemisch enthaltenen oxidierbaren Gaskomponenten ist.

Zweckmäßig ist, zusätzlich zu der Meßelektrode 18 auch die
35 weitere im Meßgasraum 22 angeordnete innere Pumpelektrode 17

ebenfalls aus einem Material auszuführen, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Die innere Pumpelektrode 17 enthält eine Platin/Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Gew.-%.

Eine weitere Anforderung besteht darin, daß die Materialien ko-sinterfähig sind, d.h., daß sie den zum Sintern der Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d erforderlichen Sintertemperaturen von beispielsweise 1400°C standhalten. Zur Herstellung eines festen Schichtverbundes zwischen Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d und den Elektroden 17, 18 sind diese, wie die Elektroden 16, 19, aus einem Cermet-Material ausgeführt. Derartige Cermet-Elektroden enthalten neben dem katalytisch aktiven Platin bzw. dem katalytisch inaktiven Gold oder der Platin/Gold-Legierung einen keramischen Anteil, der in vorteilhafterweise dem Material der angrenzenden Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d entspricht.

Bei der Betriebsweise des Gassensors wird an die Pumpelektroden 16, 17 eine Pumpspannung angelegt, die je nach Sauerstoffpartialdruck im Meßgas so gepolt ist, daß bei hohem Sauerstoffpartialdruck im Abgas Sauerstoff aus dem Meßgasraum 22 heraus und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck im Meßgas Sauerstoff in den Meßgasraum 22 hineingepumpt wird. Dazu ist eine entsprechende Schaltungsanordnung vorgesehen, die außerdem gewährleistet, daß im Meßgasraum 22 ein im wesentlicher konstanter Sauerstoffpartialdruck aufrechterhalten wird.

Untersuchungen haben ergeben, daß die Querempfindlichkeit des Sensors bezüglich Sauerstoff dann gering ist, wenn im Meßgasraum 22, d.h. an der Meßelektrode 18 ein Sauerstoffpartialdruck von $\lambda \geq 1,3$ vorliegt. Es wurde

festgestellt, daß ab einem Sauerstoffpartialdruck von $\lambda \geq 1,3$ der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf das Meßergebnis zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar ist. Wesentlich für die Betriebsweise des Gassensors zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen ist, daß die Meßelektrode 18 eine sogenannte Mischpotentialelektrode ist, die keine oder zumindest keine vollständige Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysiert. Zusammen mit der im Referenzgaskanal 27 angeordneten Referenzelektrode 19 bildet die Meßelektrode 18 einen sogenannten Mischpotentialsensor aus, der insbesondere zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen verwendet wird.

Das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig katalysierende Material der Meßelektrode 18 bewirkt, daß an der Meßelektrode 18 zwischen dem im Gasgemisch enthaltenen Sauerstoff und den reduzierten Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet, wobei die im Meßgas mitgeführten Kohlenwasserstoffe mit dem freien Sauerstoff kaum umgesetzt werden. Bei einer katalytisch aktiven Elektrode würde eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff stattfinden. Dies jedoch zu vermeiden ist das Ziel der nicht katalytisch aktiven Mischpotentialelektrode. Folglich gelangen sowohl der freie Sauerstoff als auch die Kohlenwasserstoffe an die 3-Phasengrenze der Meßelektrode 18. An der Referenzelektrode 19 hingegen liegt mit der Referenzluft ein konstant hoher Sauerstoffpartialdruck an.

An der Meßelektrode 18 reagieren nun die adsorbierten Kohlenwasserstoffe und es bildet sich ein Potentialunterschied zwischen der Meßelektrode 18 und der Referenzelektrode 19 aus, der als EMK von einem nicht dargestellten Meßinstrument abgegriffen werden kann. Die EMK

ist somit abhängig von der Konzentration der im Gasgemisch
enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Bei einer hohen
Konzentration von Kohlenwasserstoffen liegt ein hoher
Potentialunterschied und damit eine hohe EMK vor. Bei einer
5 niedrigen Konzentration an Kohlenwasserstoffen ist der
Potentialunterschied zwischen der Meßelektrode 22 und der
Referenzelektrode 19 geringer und damit ist auch die
hervorgerufene EMK niedriger.

16.03.99 Bx/Kat

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5 Ansprüche

1. Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der
Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in
Gasgemischen, der eine elektrochemische Meßzelle (13) mit
10 einer Meßelektrode (18) und einer Referenzelektrode (19)
aufweist, wobei die Meßelektrode (18) aus einem Material
ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht
oder nicht vollständig zu katalysieren vermag, **dadurch**
gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens eine
15 elektrochemische Pumpzelle (12) mit zumindest einer inneren
Pumpelektrode (17) vorgesehen ist, die zusammen mit der
Meßelektrode (18) in einem Meßgasraum (22) angeordnet ist,
wobei die Pumpzelle (12) Sauerstoff in den Meßgasraum (22)
hinein oder heraus pumpt.

20 2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
mittels der Pumpzelle (12) im Meßgasraum (22) ein zumindest
annähernd konstanter Sauerstoffpartialdruck einstellbar ist.

25 3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der über die Pumpzelle (12) im Meßgasraum (22)
einstellbare Sauerstoffpartialdruck einem Lambda-Wert von \geq
1,3 entspricht.

30 4. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Meßelektrode (18) und die innere Pumpelektrode (17) im
Meßgasraum (22) gegenüberliegend angeordnet sind.

5. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (18) Gold oder eine Platin/Gold-Legierung enthält.

5 6. Gassensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung der Meßelektrode (18) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% beträgt.

10 7. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zur Meßelektrode (18) die innere Pumpelektrode (17) aus einem Material ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag.

15 8. Gassensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Pumpelektrode (17) eine Platin/Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Gew.-% enthält.

20 9. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (19) aus einem Material besteht, das die Gasgleichgewichtseinstellung zu katalysieren vermag.

10. Gassensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material Platin ist.

11. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (22) in einer Schichtebene angeordnet ist und daß zu dem Meßgasraum (22) ein Gaszutrittsloch (23) führt.

16.03.99 Bx/Kat

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

Elektrochemischer Gassensor

Zusammenfassung

10

Es wird ein elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten vorgeschlagen, der eine elektrochemische Meßzelle (13) mit einer Meßelektrode (18) und einer Referenzelektrode (19) aufweist. Die Meßelektrode (18) ist aus einem Material ausgeführt, das

15

die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Zusätzlich zur elektrochemischen Meßzelle (13) ist mindestens eine elektrochemische Pumpzelle (12) mit zumindest einer inneren Pumpelektrode (17) vorgesehen, die zusammen mit der

20

Meßelektrode (18) in einem Meßgasraum (22) angeordnet ist. Von der Pumpzelle (12) wird Sauerstoff in den Meßgasraum (22) hinein oder heraus pumpt, wobei der Sauerstoffpartialdruck im Meßgasraum (22) auf einen Lambda-Wert von $\geq 1,3$ eingestellt wird.

(Figur)

